

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 b, 33/26

B 01 j, 11/32

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 i, 33/26

12 g, 11/32

10

11

Offenlegungsschrift 2 312 999

21

Aktenzeichen: P 23 12 999.9

22

Anmeldetag: 15. März 1973

43

Offenlegungstag: 27. September 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Kristalliner Aluminosilicatzeolith und Verfahren zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Mobil Oil Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG. Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München u. 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Wilson jun., Robert Currin, Woodbury, N.Y. (V.St.A.)

DT 2312999

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. V. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN HAMBURG

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10

W 41 479/73 - Ko/Ja

eingegangen am 19.4.73 Nr. 27.4.73

Kristalliner Aluminosilicatzeolith und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Zeolithkatalysators mit außergewöhnlichen thermischen und Dampfbeständigkeitseigenschaften, der zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Gasölen, in brauchbarere Produkte geeignet ist. Insbesondere betrifft die Erfindung einen teilchenförmigen Zeolith, der seltene Erden und eine stabilisierende Menge an Zirk in ausgetauschter Form enthält, wodurch die Eigenschaften des Zeoliths hinsichtlich der thermischen und Dampfstabilität erhöht werden, ohne die

309839 / 1134

katalytischen Eigenschaften des Zeoliths ausgedrückt durch seine Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe umzuwandeln oder gewünschte Produkte herzustellen, zu beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß wird ein im Hinblick auf Wärme und Dampf stabilisierter Katalysator angegeben, der einen kristallinen Aluminosilicatzeolith mit geordneter Innenstruktur und gleichmäßigen Poren aufweist, wobei der Zeolith mit einer Menge an seltenen Erdmetallkationen ausgetauscht ist, so daß die Menge an seltenen Erden, berechnet als seltenes Erdoxid, zwischen 6 und 13 Gew.% beträgt, bezogen auf das Gewicht des Zeoliths und der Zeolith ferner Zink enthält, das in einer Menge von weniger als 2,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Zeoliths vorliegt. Die Erfindung befaßt sich ferner mit der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere der katalytischen Krackung und der Hydrokrackung mit einem derartigen Zeolith sowie mit einem Verfahren zur Herstellung des so ausgetauschten Zeoliths.

Seit einiger Zeit sind Zeolithkatalysatoren als geeignet zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bekannt. Es gibt eine Anzahl von Patenten, in denen ausgeführt ist, daß Zeolithe, z.B. Zeolithe X und Y, in einer ausgetauschten Form brauchbar sind zur Überführung von Gasölen in Benzin. Die Technik hat gezeigt, daß es zweckmäßig ist, Zeolith X oder Zeolith Y in eine seltene Erden-Form zu überführen, da diese seltene Erdenform die gewünschte thermische Stabilität liefert. Diese Zeolithkatalysatoren sind hoch aktiv im Vergleich zu Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und sind wegen ihrer hohen Selektivitätseigenschaften bei der Krackung von Gasölen besonders geeignet.

Das Fachgebiet ist angefüllt mit Veröffentlichungen verschiedener Substanzen, die als geeignete Kationen zum Ersatz der in der direkt synthetisierten Form der Zeolithe angetroffenen Alkalikationen verwendet werden können. Es ist somit allgemein bekannt, kristalline Aluminosilicat-

zeolithe mit einem Salz eines Metalles der Gruppen IIA bis VIII der Periodischen Systems dem Basenaustausch zu unterwerfen. Wie oben angegeben, ist auf dem Fachgebiet bekannt, daß Kationen seltener Erden in dem Austauschmedium verwendet werden können, und in einigen Fällen werden Kationen seltener Erden zusammen mit einem Wasserstoffvorläuferkation angewendet, um eine gemischte Austauschform des Zeoliths herzustellen. Es wurde befürwortet, daß in bestimmten Zeolithen mit kleinen Poren die Kationen mit Zink ausgetauscht werden. Es gibt somit Veröffentlichungen in der Patentliteratur, in der vorgeschlagen wird, daß Erionit, ein formselektives Zeolithmaterial mit Zink ausgetauscht wird, um eine Form zu ergeben, die beispielsweise zur formselektiven Umwandlung geeignet ist, wobei Normalparaffine vorzugsweise in Isoparaffine überführt werden, die nicht in die Poren des Molekularsiebs eintreten.

Es wurde im Stand der Technik kein Vorschlag gemacht, daß Zeolithe durch ein spezielles kationisches Gleichgewicht zwischen Kationen seltener Erden und Zinkkationen günstig gestaltet werden können.

Allgemein umfaßt die Erfindung einen kristallinen Aluminosilicatzeolith mit darin in einer Menge zwischen 5 und 13 Gew.%, berechnet als das Oxid seltener Erden, ausgetauschten Kationen seltener Erden und einer Menge an ausgetauschtem Zink, das in einer Menge von weniger als 2,5 Gew.% vorliegt.

Bei einem Krackverfahren ist die Beständigkeit des Katalysators gegenüber Wasserdampf von Bedeutung, weil die Dampfbehandlung zur Reinigung des verbrauchten Katalysators vor der Regenerierung angewendet wird. Wenn die Aktivität aufgrund der Reinigung mit Dampf herheblich verringert wird, wird es notwendig, den Katalysator abzuziehen und ihn durch frischen Katalysator zu ersetzen, was zu zusätzlichen Kosten

des Krackverfahrens führt. In gleicher Weise ist die thermische Stabilität des verwendeten Katalysators eine hocherwünschte Eigenschaft.

Es wurde nun festgestellt, daß seltene Erden enthaltende Zeolithe, die sich zur Krackung von Kohlenwasserstoffen eignen, im Hinblick auf Dampf- und thermische Stabilität verbessert werden können, indem der Zeolith zusätzlich mit einer geringen geregelten Menge Zink ausgetauscht wird. Speziell wurde gefunden, daß sich ein äußerst zweckmäßiges thermisch und gegenüber Dampf stabiles kristallines Aluminosilicat ergibt, in dem der Zeolith zu einer Form mit Zink und seltenen Erden ausgetauscht wird, worin die Menge an Zink und seltenen Erden innerhalb eines relativ engen Bereichs gehalten wird. Im speziellen wurde gefunden, daß, wenn die Menge an seltenen Erden zwischen 6 und 13 Gew.% liegt, berechnet als Oxid, und die Menge an Zink weniger als 2,5 Gew.% beträgt und vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,5 und insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.%, der erhaltene Katalysator gegenüber vergleichbaren Zeolithen, die jedoch nicht die angegebenen geregelten Mengen an Zink und seltenen Erden enthalten, klar überlegen ist. Es wurde auch gefunden, daß die Mengen an Zink und seltenen Erden kritisch sind. Somit besitzt eine übermäßige Menge an Zink in einem durch seltene Erden ausgetauschten Zeolith Y beispielsweise eine schädliche Wirkung auf ^{die} Selektivität eines Krackverfahrens. Speziell wenn das Zink in einer Menge von über etwa 2,5 Gew.% vorliegt, liefert die Krackung von Gasöl mit dem Katalysator eine unerwünscht hohe Menge an Koks und Wasserstoff.

Die Menge an seltenen Erden in dem Zeolithkatalysator ist gleichfalls wichtig. Bei geringen Gehalten an seltenen Erden ist das erhaltene Material durch schlechte Dampfstabilität gekennzeichnet, während bei hohen Mengen die thermische Stabilität des durch seltene Erden ausgetauschten Zeoliths schlecht ist. Zur Erläuterung der obigen Angaben wur-

den Stabilitätsdaten an Katalysatoren erhalten, die 90 Gew.% Ton und 10 Gew.% eines mit Zink und seltenen Erden ausgetauschten Zeoliths Y oder eines mit Zink, seltenen Erden und Wasserstoff ausgetauschten Zeolith Y enthalten und die zufriedenstellende Selektivität zeigten. Diese Daten ergaben, daß, wenn der Gehalt an seltenen Erden des Zeoliths Y über etwa 13 Gew.%, berechnet als Oxid, erhöht wurde, sich die thermische Stabilität des Katalysators verschlechterte. Andererseits zeigten mit Zeolith Y, der weniger als 6 Gew.% seltene Erden enthielt, hergestellte Katalysatoren erheblichen Verlust der Wirksamkeit nach Aussetzung gegenüber Dampf unter Bedingungen, die solche bei katalytischen Krackverfahren angetroffenen simulierten. Die Stabilität gegenüber Dampf und die thermische Stabilität solcher Materialien, die eine mittlere Menge an Oxiden seltener Erden enthielten, blieben andererseits auf einem äußerst hohen Wert.

Es sei darauf hingewiesen, daß das hier beschriebene Verfahren zur Erteilung außergewöhnlicher thermischer und Wärmestabilität an Zeolithe durch Ionenaustausch mit einer stabilisierenden geregelten Menge an Zink und seltenen Erden in weitem Umfang auf zahlreiche Zeolithe anwendbar ist. Insbesondere kommen solche Zeolithe in Betracht, die große Poren haben, und dazu gehören synthetische Faujasite, wie beispielsweise Zeolithe X und Y. Zu anderen Zeolithen, die besonders in Betracht kommen, gehören Zeolith ZSM-3 gemäß der US-PS 3 415 736, Zeolith ZSM-4 gemäß der US-PS 3 578 723, Zeolith-β gemäß der US-PS 3 308 069, Mordenit, Zeolith T, Erionit, Offretit, Zeolith L, ZK-21, ZK-4, ZK-5 sowie die anderen Zeolithe, sowohl natürliche als auch synthetische, die in der Literatur beschrieben sind und auf die in Patentschriften, wie beispielsweise die US-PS 3 140 249 und US-PS 3 140 253 Bezug genommen wird.

Der auf diese Weise mit seltenen Erden und Zink ausgetauschte Zeolith wird zweckmäßig in einem technischen Krackverfahren zusammen mit einem porösen anorganischen Oxid-

matrixmaterial verwendet. Es ist also zweckmäßig, daß der Zeolith durch ein poröses anorganisches Oxidmatrixmaterial dispergiert, damit zusammengesetzt oder in anderer Weise gleichmäßig verteilt wird und darin gehalten wird. Zu derartigen Matrixmaterialien gehören aktive und inaktive Materialien und synthetische oder natürlich vorkommende anorganische Oxide, wie beispielsweise Ton, Siliciumdioxid und/oder Metalloxide. Die letzteren können entweder natürlich vorkommende Materialien sein oder solche in Form gelatinöser Ausfällungen oder Gele einschließlich Gemische von Kieselsäure und Metalloxiden. Die Verwendung eines aktiven Materials in Verbindung mit diesem Zeolith, d.h. damit kombiniert, neigt zur Verbesserung der Umwandlung und/oder Selektivität des Katalysators in bestimmten organischen Umwandlungsverfahren. Die inaktiven Materialien dienen in geeigneter Weise als Verdünnungsmittel zur Regelung des Ausmaßes der Umwandlung in einem gegebenen Verfahren, so daß Produkte in wirtschaftlicher Weise und systematisch ohne Anwendung anderer Mittel zur Regelung der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden können. Ein derartiges Verdünnungsmittel kann zur Verhinderung übermäßiger Krackung von Gasölen dienen, wodurch sich unerwünschte Produkte ergeben können.

Der erfindungsgemäße Molekularsiebkatalysator mit ausgetauschtem Zink und seltenen Erden ist besonders geeignet, wenn er mit einem Tonmaterial, wie beispielsweise Bentonit oder Kaolin kombiniert ist, darin dispergiert ist oder in anderer Weise gleichmäßig hindurch verteilt ist. Es wurde gefunden, daß Krackvorgänge unter Anwendung eines derartigen zusammengesetzten Katalysatormaterials hohe Ausbeuten an erwünschten Produkten bei ausgezeichneten Umwandlungsgeschwindigkeiten in wirtschaftlicher Weise ergeben. Ferner ist aufgrund der geregelten Menge an Zink und seltenen Erden in dem Zeolith der erhaltene Katalysator durch hohe

thermische und Dampfstabilität gekennzeichnet. Diese Stabilität ist wirtschaftlich attraktiv, da frischer Katalysator weit weniger häufig in das Kracksystem eingeführt werden muß aufgrund des speziellen kationischen Ausgleichs in dem verwendeten Katalysator.

Zu natürlich vorkommenden Tonen, die mit der seltene Erden und Zink aufweisenden Zeolithkomponente vereinigt werden, können die Tone der Montmorillonit - und Kaolinfamilien, zu denen Subbentonite und die üblicherweise als Dixie-, McNamee-, Georgia- und Florida-Tone bekannten Kaoline oder andere gehören, in denen der Hauptmineralbestandteil Halloysit, Kaolinit, Dickit, Nacrit oder Anauxit ist. Diese Tone können im Rohzustand wie sie ursprünglich gefördert werden verwendet werden oder sie werden zunächst der Calcinierung, Säurebehandlung oder chemischen Modifizierung unterworfen. Bindemittel, die zur Herstellung der Zusammensetzung mit der Zeolithkomponente geeignet sind, sind beispielsweise andere anorganische Oxide oder anorganische Oxidsysteme, insbesondere solche, die Aluminiumoxid enthalten.

Zusätzlich zu den vorstehenden Materialien kann der Zeolith aus einem porösen Matrix Material synthetischer Art, wie beispielsweise Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Zirkonoxid, Siliciumdioxid-Thoriumoxid, Siliciumdioxid-Berylliumoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid sowie ternären Massen, wie beispielsweise Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Thoriumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid und Silicium-Magnesiumoxid-Zirkoniumoxid aufgebaut sein. Die Matrix kann in Form eines Gels vorliegen. Die relativen Anteile der fein zerteilten Zeolithkomponente in der Matrix können innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen liegt der Zeolithgehalt bei 1 bis 90 Gew.%.

Es gibt verschiedene Methoden, nach denen der gewünschte Katalysator der Erfindung hergestellt werden kann. Es wurde vorstehend angegeben, daß der Zeolithbestandteil mit seltenen Erden und Zink ausgetauscht ist. Ein Verfahren, dies zu erreichen, besteht darin, das Molekularsieb zu der gewünschten Höhe an seltenen Erden auszutauschen, zu calcinieren und mit Zink zu einem Wert von weniger als etwa 2,5 Gew.% auszutauschen. Das so calcinierte und ausgetauschte Molekularsieb kann anschließend mit dem Matrixmaterial vereinigt werden. Ein anderes Verfahren besteht in der Herstellung einer gemischten ausgetauschten Lösung, welche die gewünschte Menge an Kationen seltener Erden und Zinkkationen enthält, um den Molekularsiebbestandteil kompetitiv mit der einzigen Lösung auszutauschen und dadurch die Alkalikationen des Molekularsiebs mit den gewünschten Mengen an Kationen seltener Erden und Zinkkationen auszutauschen. Das so ausgetauschte Molekularsieb wird anschließend calciniert und mit der Matrix vereinigt. Die Matrix zusammen mit dem Zeolith kann einer weiteren Austauschbehandlung zur Herabsetzung des Gesamtalkaligehalts der zusammengesetzten Masse auf einen gewünschten Wert, im allgemeinen unter 4 Gew.% austauschbarer Alkalikationen, unterzogen werden.

Eine weitere Methode zur Erreichung des gewünschten Ergebnisses besteht in einem anfänglichen Austausch des Molekularsiebbestandteils entweder mit seltenen Erden oder Zink, Calcinierung des Molekularsiebs, Einarbeitung desselben in ein anorganisches Oxidmatrixmaterial und Austausch der erhaltenen Verbundmasse mit dem Kation, das bei dem anfänglichen Austausch des Molekularsiebbestandteils selbst nicht verwendet worden war. Wenn somit der erste Austausch mit Kationen seltener Erden erfolgt ist, wird der zweite Austausch der Verbundmasse mit Zink durchgeführt. Der Austausch des Molekularsiebbestandteils oder der Verbundmasse selbst kann in diesem letzteren Fall ein kompetitiver Aus-

tausch sein, worin die Kationen seltener Erden oder Zinkkationen im Gemisch mit anderen Kationen, wie beispielsweise Kationen eines Wasserstoffvorläufers, insbesondere Ammoniumkationen, vorliegen.

Der Ionenaustausch erfolgt in bekannter Weise unter Verwendung eines Salzes des gewünschten Metalls in einer Lösung, gewöhnlich einer wässrigen Lösung. Die Temperatur der Ionenaustauschlösung ist gewöhnlich Raumtemperatur, obgleich gute Ergebnisse unter Verwendung einer Lösung bei einer Temperatur bis zum Siedepunkt in dem Lösungsmittel erhalten werden können. Unter Druckbedingungen können die Temperaturen sogar höher als der normale Siedepunkt der Lösung sein, wobei in diesem Fall Vorkehrungen getroffen werden sollten, um eine Verschlechterung der Kristallinität des Molekularsiebs zu vermeiden. Dieser Austausch ermöglicht nicht die Herabsetzung des Alkaligehalts zu außergewöhnlich niedrigen Werten. Der Ionenaustausch kann an dem Zeolithbestandteil vor oder nach dem Vermischen mit dem porösen Matrixmaterial wie oben angegeben durchgeführt werden. Zusätzlich kann das Matrixmaterial einem Ionenaustausch getrennt von und vor der Vereinigung mit dem Molekularsiebbestandteil unterzogen werden. Dies ermöglicht die Herabsetzung des Alkaligehaltes, falls überhaupt, des Matrixmaterials vor der endgültigen Katalysatorherstellung.

Ausgezeichnete Ergebnisse werden durch Ionenaustausch von kristallinem Aluminosilicat getrennt von der Matrix und Calcinieren des so ausgetauschten Materials bei Temperaturen im Bereich von 260 bis 816°C (500 bis 1500°F) vor der Einarbeitung der Zeolithkomponente in die Matrix erreicht. Diese Calcinierung legt die seltene Erdkomponente oder Zinkkomponente in dem Molekularsieb fest und ermöglicht eine weitere Herabsetzung des Alkaligehalts nachdem die Zeolithkomponente mit der Matrix vereinigt wurde. Ferner besitzt die erhaltene Masse ausgezeichnete thermische Eigenschaften. Wenn die Matrix vereinigt wird, erfolgt der endgültige Aus-

tausch zur Herabsetzung der Katalysatormasse auf einen geringen austauschbaren Alkaligehalt.

Es wurde gefunden, daß bei Verwendung einer geregelten Menge an Zink in einem durch seltene Erden ausgetauschten Zeolith der austauschbare Alkaligehalt des Molekularsiebs nicht so kritisch ist wie bei den bisherigen Katalysatoren. Insbesondere ist die Wirkung eines höheren Natriumgehalts in einer zinkhaltigen Katalysatormasse nicht besonders erwünscht. Es wurde somit gefunden, daß die thermische Stabilität und Dampfstabilität eines zinkhaltigen durch seltene Erden ausgetauschten Zeoliths einem nichtzinkhaltigen durch seltene Erden ausgetauschten Zeoliths überlegen ist, ungeachtet der Tatsache, daß der zinkhaltige durch seltene Erden ausgetauschte Zeolithkatalysator etwa zweimal so viel Natrium enthielt (1,6 Gew.% Natrium gegenüber 0,83 Gew.% Natrium).

Eine sehr günstige Ausführungsform der Erfindung besteht in einem durch Zink, seltene Erden und Wasserstoff ausgetauschten Zeolith, insbesondere der Y Zeolith. Falls dieser in eine Tonmatrix, z.B. einen Kaolinton, eingearbeitet ist, ist die Aktivität des Katalysators etwa die gleiche wie die eines durch seltene Erden ausgetauschten Zeolith X-Katalysators in einer Tonmatrix, jedoch kann die Selektivität etwa besser sein. Der echte Vorteil besteht darin, daß die thermischen und Dampfstabilitätseigenschaften ganz ausgeprägt besser sind als die des durch seltene Erden ausgetauschten Zeoliths Y in der Tonmatrix. Speziell wurde gefunden, daß, während ein REY-Tonkatalysator (durch seltene Erden ausgetauschter Y Zeolith in Tonmatrix) 36 % seiner Wirksamkeit nach thermischer Behandlung verlor, der Verlust der Wirksamkeit eines ZnREHY-Tonkatalysators (durch Zink, seltene Erden und Wasserstoff ausgetauschter Y Zeolith in Tonmatrix) lediglich 12 % betrug. Nach Dampfbehandlung der Katalysatoren verlor der REY-Tonkatalysator 1 % seiner Wirksamkeit, während für den ZnREHY-Tonkatalysator

kein Verlust auftrat.

Die Katalysatormassen der Erfindung können in Hydrokrackkatalysatormassen überführt werden, indem eine Hydrierungskomponente in Verbindung mit dem Zeolith oder der Matrixkomponente eingeschlossen wird. Zu diesen Hydrierungskomponenten gehören beispielsweise Metalle der Gruppen VI und/oder VIII, wie beispielsweise Nickel, Wolfram, Palladium und Platin. Diese können abgeschieden, durch Imprägnieren oder in anderer Weise innig mit der Katalysatormasse nach bekannten Methoden verbunden werden. In diesem Fall können sie in einer Oxidform, Sulfidform oder in elementarer Form vorliegen, wobei sie eine Hydrierungsfunktion in Verbindung mit der Crackfunktion während eines Hydrokrackverfahrens ausüben.

Die zur Durchführung des Austauschs mit seltenen Erden verwendeten seltenen Erdmetallsalze können entweder die Salze eines einzigen seltenen Erdmetalls oder bevorzugt Gemische von Metallen, wie beispielsweise seltene Erdmetallchloride oder Didymiumchloride sein. Wie im folgenden bezeichnet, ist eine Lösung eines seltenen Erdmetallchlorids ein Gemisch aus seltenen Erdmetallchloriden, bestehend aus den Chloriden von Lanthan, Cer, Neodym und Praseodym mit geringen Anteilen an Samarium, Gadolinium und Yttrium. Die Lösung seltener Erdmetallchloride ist im Handel erhältlich und enthält die Chloride eines seltenen Erdmetallgemisches mit der relativen Zusammensetzung: Cer (als CeO_2) 48 Gew.%, Lanthan (als La_2O_3) 24 Gew.%, Praseodym (als Pr_6O_{11}) 5 Gew.%, Neodym (als Nd_2O_3) 17 Gew.%, Samarium (als Sm_2O_3) 3 Gew.%, Gadolinium (als Gd_2O_3) 2 Gew.% und andere seltene Erdmetalloxide 0,8 Gew.%. Didymiumchlorid ist auch ein Gemisch seltener Erdmetallchloride in variierenden Mengen an Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Yttrium und anderen Oxiden. Es sei darauf hingewiesen, daß andere Gemische von seltenen Erdmetallen in gleicher Weise auf die

Erfindung anwendbar sind.

Der Zinkgehalt kann durch eine beliebige Zahl von Zinksalzen zugeführt werden, insbesondere solche, die in einer wässrigen Lösung löslich sind. Speziell in Betracht kommen Zinknitrat, Zinkchlorid, Zinksulfat und Zinkacetat.

Falls der Katalysator durch Ammonium ausgetauscht werden soll, gehören zu typischen verwendbaren Ammoniumverbindungen Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumjodid, Ammoniumsulfat, Ammoniumacetat sowie solche Ammoniumverbindungen der US-PS 3 140 253. Dieser Ammoniumaustausch setzt nicht nur den Alkaligehalt herab, sondern liefert einen Katalysator, der äußerst brauchbar ist und eine gewünschte Form eines durch Zink und seltene Erden ausgetauschten Zeolithkatalysators der Erfindung darstellt. Es sei bemerkt, daß für großporige Molekularsiebe bestimmte Formen von Tetraalkyl- und Tetraarylammoniumsalzen zur Herbeiführung eines gewissen Austausches verwendet werden können. Es wird jedoch bevorzugt, die einfachen Salze wegen ihrer Molekülgröße und ihrer Verfügbarkeit zu verwenden.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur katalytischen Krackung können Kohlenwasserstoffkrackmaterialien, insbesondere Gasöle, bei stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 200 gekrackt werden. Temperaturen zwischen 285 und 620° (550 bis 1150°F) werden zusammen mit Drücken im Bereich von Unterdruck bis einige Hundert Atmosphären angewendet. Ferner kann, wenn die zusammengesetzte Katalysatormasse in fließfähiger Form gebildet wird, eine fließende katalytische Krackung in multi-riser oder single-riser Krackanlagen mit fluidisiertem Katalysator durchgeführt werden. Diese Anlagen verwenden zweckmäßig sprühgetrocknete zusammengesetzte Katalysatormassen, worin der Katalysator durch Dispergierung des Molekularsiebbestandteils in einer matrixbildenden Lösung gebildet wird und zu Teilchenform sprühgetrocknet wird.

Katalysatoren aus mit seltenen Erden und Zink ausgetauschten kristallinen Aluminosilicatzeolithen, die mit einer Hydrierungskomponente imprägniert sind, können in einer großen Vielzahl von Verfahren verwendet werden, in denen eine Hydrierungs- oder Dehydrierungswirkung herbeigeführt wird. Unter Verwendung von Katalysatoren, die gemäß der Erfindung hergestellt wurden, können schwere Erdölrückstände, Umlaufmaterial, Vakuumrückstände, getopptes Rohmaterial und dergleichen bei Temperaturen zwischen 204 und 538°C (400 bis 1000°F) unter Anwendung eines Molverhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff im Bereich von 2:80 der Hydrokrackung unterworfen werden. Der angewendete Überdruck variiert zwischen 35 und 350 kg/cm² (500 bis 5 000 psig) und die stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit liegt bei 0,1 bis 10.

Bestimmte Formen des Katalysators der Erfindung können als Reformierungskatalysator eingesetzt werden. Die Reformierung eines Naphthas, insbesondere eines leichten Naphthas, kann bei 370 bis 595°C (700 bis 1100°F) und einem Überdruck zwischen 3,5 und 70 kg/cm² (50 bis 1000 psig) bevorzugt zwischen 10,5 und 35 kg/cm² (150 bis 500 psig) durchgeführt werden. Die stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 und das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff liegt im allgemeinen zwischen 1 und 20, bevorzugt zwischen 4 und 10.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

In diesen Beispielen wurde ein Natriumzeolith Y als anfängliches Ausgangsmaterial für den Zeolithbestandteil verwendet. Der Zeolith besaß ein Molverhältnis von Siliciumdioxid

zu Aluminiumoxid von 5,2 und ein Molverhältnis von Natriumoxid zu Aluminiumoxid von 1,05. Seine Kristallinität, bezogen auf ein Standardpräparat, betrug 100 %. Der Zeolith Y-Katalysator war in ausgetauschter Form mit Kaolinton zusammengesetzt.

Bei den Austauschvorgängen des Natriumzeolith Y erfolgte der Austausch unter Anwendung von 10 g einer 10gew.%igen Lösung je g Natriumzeolith Y, bezogen auf eine geglähte Basis.

Die Austauschvorgänge wurden 2 Std. bei 90°C (195°F) durchgeführt. In mehreren Fällen wurde der Zeolithkatalysator nach einem anfänglichen Austausch und vor einem weiteren Austausch calciniert. Die Calciniervorgänge wurden durchgeführt, indem der Zeolith in ein tiefes Bett gebracht wurde und in einem vorerhitzten Muffelofen 2 Std. bei 650°C (1200°F) calciniert wurde.

In den nachfolgend in Tabellenform wiedergegebenen Beispielen wird das Verfahren verschiedener Austauschvorgänge mit Ausnahme des Bezugskatalysators, d.h. Beispiel 5, angegeben. Beispielsweise bestand das Austauschverfahren für Beispiel 2 darin, zu Beginn den Zeolith Y durch seltene Erden auszutauschen und anschließend mit Zink auszutauschen, woran sich ein Ammoniumaustausch anschloß. Die nachfolgende Calciniierung der ausgetauschten Form überführte die Ammoniumform in eine Wasserstoffform. In Beispiel 13 umfaßte das Austauschverfahren beispielsweise eine Calciniierung. Speziell wurde die Natriumform des Zeoliths Y mit einer 10-gew.%igen gemischten Zn-RL-IH₄-Lösung ausgetauscht, dann durch die Tiefbettechnik während 2⁴ Std. in einem auf 650°C (1200°F) vorerhitzten Muffelofen calciniert. Die Abkürzung "CAL" bezieht sich also auf diese Vorcalciniierungstechnik. Nach der Calciniierung wurde wiederum in der gleichen Weise ausgetauscht.

Der so ausgetauschte Zeolith Y wurde gewaschen und getrocknet. 10 Gew.-%, bezogen auf geglähte Basis, an Zeolith Y

2312999

in ausgetauschter Form wurden mit 90 %, geglähte Basis, des Kaolins als eine 35 bis 40-gew.%ige Feststofflösung vermischt. Der Katalysator wurde getrocknet und auf eine Siebkorngröße von 4,7 bis 1,6 mm (4/10 Tyler mesh) granuliert.

Die getrockneten zusammengesetzten Katalysatormassen wurden vor der katalytischen Bewertung durch Lufttempern während 10 Std. bei 538°C (1000°F) und Normaldruck (0 psig) sowie anschließende Dampfbehandlung in Dampf von 100 % während 14 Std. bei 700°C (1290°F) und Normaldruck fertiggestellt. Ein Teil der meisten Katalysatoren wurde einem Dampfstabilitätstest unterzogen, der darin bestand, daß der fertige Katalysator 5 Std. bei 627°C (1160°F) und einem Überdruck von etwa 7 kg/cm² (100 psig) unterworfen wurde. Die Katalysatoren wurden auch einem thermischen Stabilitätstest unterzogen, der darin bestand, daß sie Dampf von 5 % während 24 Std. bei 843°C (1550°F) und Normaldruck ausgesetzt wurden und anschließend mit Dampf von 100 % 14 Std. bei 700°C (1290°F) und Normaldruck behandelt wurden.

Die Krackwirksamkeit der vorstehend hergestellten Katalysatoren ist ein Maß ihrer Fähigkeit, die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zu katalysieren. Sie wird hier als prozentuale Umwandlung eines Mid-Continent-Gasöls mit einem Siedebereich von etwa 230 bis 510°C (450 bis 950°F) in Benzin mit einem Endpunkt von 210°C (410°F) angegeben, wobei Dämpfe des Gasöls durch den Katalysator bei etwa 470°C (875°F), etwa Atmosphärendruck und einer Zufuhrgeschwindigkeit von 3,0 Volumen flüssiges Gasöl je Std. je Volumen des Katalysators während 10 minütiger Versuchsdauer zwischen den Regeneriervorgängen durchgeleitet werden.

In der folgenden Tabelle I sind die für Katalysatoren aus 10 % Zeolith Y-Katalysator in einer Kaolintonmatrix erhaltenen Daten zusammengefaßt.

309839/1134

Tabelle I

Beispiel	1	2	3	4	5
Zeolithtyp	ZnHY	ZnREHY	ZnREHY	ZnREHY	REY(1)
Austauschfolge chem. Analyse Gew. %	3 x ZnNH ₄	RE/Zn/NH ₄	Zn/RENH ₄ /RENH ₄	Zn/NH ₄ /Re	Vergleichskataly- sator
Na	1,6	0,84	1,6	1,0	0,83
Zn	0,58	1,2	0,55	1,4	--
RE ₂ O ₃	--	3,16	10,1	14,5	20,3
Katalytische Bewertung von frischen Katalysator(2)					
Umwandlung, Volumen%	69,0	71,1	72,2	73,1	75,6
C ₄ -freies Benzin, Volumen%	59,0	61,2	63,1	63,0	63,1
Gesamt-C ₄ -Anteil, Volumen%	14,6	13,5	13,6	13,8	16,2
Prockenes Gas, Gew. %	4,9	5,2	5,1	5,3	5,9
Koks, Gew. %	2,4	2,4	3,0	2,9	3,4
H ₂ , Gew. %	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07
Dampfstabilität (3)					16
Katalytische Bewertung					2312999
Umwandlung, Volumen%	59,0	60,3	71,9	73,5	74,9
C ₄ -freies Benzin, Volumen%	51,3	52,6	62,4	63,3	63,9
Gesamt-C ₄ -Anteil, Volumen%	11,9	11,7	13,8	13,7	15,1
Prockenes Gas, Gew. %	4,0	4,4	5,2	5,7	5,6
Koks, Gew. %	1,9	1,9	2,4	2,7	3,2
H ₂ , Gew. %	0,06	0,08	0,05	0,07	0,04
Verlust der Wirksamkeit, %	14	15	0	0	1
Thermische Beständigkeit (4)					
Katalytische Bewertung					
Umwandlung, Volumen%	69,0	71,1	72,2	73,1	75,6
vor dem Versuch	55,9	56,0	63,6	37,1	48,4
nach dem Versuch	19	21	12	49	36
Verlust der Wirksamkeit, %					

(1) Zum Vergleich wiedergegeben

(2) 10 h/550°C (1000°F)/Luft/Normaldruck (0 psig), anschließend 14 h/700°C (1290°F)/100% Dampf/Normaldruck (0 psig)

(3) 5 h/550°C (1000°F)/100% Dampf/7 atü (100 psig)

(4) 24 h/550°C (1000°F)/5% Dampf/Normaldruck (0 psig), anschließend 14 h/700°C (1290°F)/100% Dampf/Normaldruck (0 psig)

309839/1134

COPY BAD ORIGINAL

Die Katalysatoren enthielten die in der Tabelle wiedergegebenen Mengen an Zink, seltenen Erden und Natrium. Von besonderem Interesse ist der Katalysator, der zwischen 6 und 13 % seltene Erden, bezogen auf das Gewicht, und eine Zinkmenge von weniger als 2,5 Gew.% enthält. Somit ist speziell auf Beispiel 3 hinzuweisen, worin der Gehalt an seltenen Erdmetalloxiden 10,1 % beträgt und Zink in einer Menge von 0,55 Gew.% vorlag. Dieser Katalysator verlor keine Wirksamkeit nach dem Dampfstabilitätstest und lediglich 12 % seiner Wirksamkeit nach dem thermischen Stabilitätstest. Andererseits verlor der Vergleichskatalysator (Beispiel 5), der viel weniger Natrium jedoch kein Zink enthielt, 36 % seiner Wirksamkeit nach dem thermischen Stabilitätstest. Der Einfluß eines zu geringen Gehalts an seltenen Erdmetalloxiden ist durch die Beispiele 1 und 2 wiedergegeben, wo ein 15%iger Verlust der Wirksamkeit nach dem Dampfstabilitätstest erhalten wurde. Die Wirkung eines zu hohen Gehaltes an seltenen Erdmetalloxiden ist durch Beispiel 4 wiedergegeben, wo etwa die Hälfte der Wirksamkeit nach dem thermischen Stabilitätstest verloren ging.

Daten, die an anderen Zeolith Y-Katalysatoren, welche mit Zink durch verschiedene Methoden ausgetauscht waren, erhalten wurden, sind in den folgenden Tabellen II und III zusammengefaßt.

2312999

Beispiel

Austauschfolge	2		15		14	
	RE/NH ₄ Zn	RE/Zn/NH ₄	ZnREHY	NH ₄ /RE/Zn	NH ₄ /Zn/RE	
chemische Analyse, Gew.%						
Na	0,64	0,84		0,85	0,82	
Zn	9,6	1,2		7,2	1,3	
RE ₂ C ₃	4,9	3,2		7,9	15,2	
Kristallinität, %(1)	70	105		70	60	
frischer Katalysator (2)						
physikalische Eigenschaften						
Schüttdichte g/ccm	0,78	0,75		0,75	0,76	
Oberflächenbereich m ² /g	68	72		65	72	
CyC ₆ -Ads., Gew.%	1,8	1,8		1,8	1,9	
Katalytische Bewertung						
Umwandlung, Volumen%	73,7	71,1		74,1	71,5	
C ₄ -freies Benzin, Volumen%	60,5	61,2		62,5	60,6	
Gesamt-C ₄ -Anteil, Volumen%	15,9	13,5		15,3	15,0	
trockenes Gas, Gew.%	6,1	5,2		5,4	5,2	
Koks, Gew.%	3,7	2,4		3,5	3,1	
H ₂ , Gew.%	0,20	0,08		0,12	0,08	
Dampfstabilität (3)						
physikalische Eigenschaften						
Schüttdichte g/ccm		0,78			0,78	
Oberflächenbereich m ² /g		65			63	
CyC ₆ Ads., Gew.%		1,7			1,3	
Katalytische Bewertung						
Umwandlung, Volumen%		60,3			71,8	
C ₄ -freies Benzin, Volumen%		52,6			62,0	
Gesamt-C ₄ -Anteil, Volumen%		11,7			14,3	
trockenes Gas, Gew.%		4,4			4,9	
Koks, Gew.%		1,9			2,5	
H ₂ , Gew.%		0,03			0,06	
Verlust der Wirksamkeit, %		15			0	
Thermische Stabilität (4)						
Katalytische Bewertung						
Umwandlung, Volumen%		71,1			71,5	
vor dem Versuch						
nach dem Versuch		56,0			41,4	

309839/1134

COPY BAD ORIGINAL

- (1) Zeolithe, die seltene Erden (RE) bezogen auf REY std. enthalten; sämtliche anderen beziehen sich auf Original-NaY.
- (2) 10 h/538°C (1000°F)/Luft/Normaldruck (0 psig), anschließend 14 h/700°C (1290°F)/100 % Dampf/Normaldruck (0 psig)
- (3) 5 h/627°C (1160°F)/100 % Dampf/7 atü (100 psig)
- (4) 24 h/843°C (1550°F)/5 % Dampf/Normaldruck (0 psig), anschließend 14 h/700°C (1290°F)/100 % Dampf/Normaldruck (0 psig)

2312999

Beispiel	Tabelle III			15	16	17	18	
	ZnREHY							
Zeolith	ZnRENH ₄ (1)			ZnRENH ₄ (2)			ZnRENH ₄ (2)	
Typ	3 X ZnRENH ₄			3 X ZnRENH ₄			ZnRENH ₄ (2)	
Kompetitive Austauschfolge								
chemische Analyse, Gew. %								
Na	1,5			0,32			0,44	
Zn	0,75			0,13			0,18	
RE ₂ O ₃	9,8			10,7			7,7	
Kristallinität, %	60			105			110	
frischer Katalysator								
physikalische Eigenschaften								
Schüttdichte g/ccm	0,78			0,79			0,79	
Oberflächenbereich m ² /g	64			71			68	
CyC ₆ -Ads., Gew. %	1,6			1,9			2,0	
Katalytische Bewertung								
Umwandlung, Volumen %	75,0			73,9			72,9	
C ₄ -freies Benzin, Volumen %	63,6			63,1			62,8	
Gesamt-C ₄ -Anteil, Volumen %	14,8			14,3			14,0	
trockenes Gas, Gew. %	5,7			5,5			5,4	
Koks, Gew. %	3,0			2,9			2,5	
H ₂ , Gew. %	0,08			0,06			0,07	
Dampfstabilität								
physikalische Eigenschaften								
Schüttdichte g/ccm	0,80			0,79			0,77	
Oberflächenbereich m ² /g	69			60			65	
CyC ₆ Ads., Gew. %	1,3			1,5			1,7	
Katalytische Bewertung								
Umwandlung, Volumen %	72,8			71,8			70,0	
C ₄ -freies Benzin, Volumen %	63,0			62,1			61,3	
Gesamt-C ₄ -Anteil, Volumen %	14,2			13,5			13,6	
trockenes Gas, Gew. %	5,4			5,2			4,9	
Koks, Gew. %	2,5			2,5			2,2	
H ₂ , Gew. %	0,06			0,05			0,05	
Verlust der Wirksamkeit, %	3			3			4	
Thermische Stabilität								
Katalytische Bewertung								
Umwandlung, Volumen %	75,0			73,5			72,9	
vor dem Versuch	59,9			60,1			64,3	
nach dem Versuch							12	

309839/1134

COPY BAD ORIGINAL

Beispiel

Tabelle 111 (Fortsetzung)

3

1

20

Zeolith

ZnREHY

Zn/RENH₄/RENH₄ Zn/Cal./RENH₄ 3 X ZnNH₄ ZnNH₄/Cal./Zn

Kompetitive Austauschfolge

chemische Analyse, Gew. %

Na

Zn

RE₂O₃

Kristallinität, %

frischer Katalysator

physikalische Eigenschaften

Schüttdichte g/ccm

Oberflächenbereich m²/g

CyC₆-Ads., Gew. %

Katalytische Bewertung

Umwandlung, Volumen %

C₄-freies Benzin, Volumen %

Gesamt-C₄-Anteil, Volumen %

trockenes Gas, Gew. %

Koks, Gew. %

H₂, Gew. %

Dampfstabilität

physikalische Eigenschaften

Schüttdichte g/ccm

Oberflächenbereich m²/g

CyC₆ Ads., Gew. %

Katalytische Bewertung

Umwandlung, Volumen %

C₄-freies Benzin, Volumen %

Gesamt-C₄-Anteil, Volumen %

trockenes Gas, Gew. %

Koks, Gew. %

H₂, Gew. %

Verlust der Wirksamkeit, %

Thermische Stabilität

Katalytische Bewertung

Umwandlung, Volumen %

vor dem Versuch

nach dem Versuch

1,6

0,55

10,1

65

1,7

1,8

11,3

60

1,6

0,58

120

0,34

0,15

160

0,78

79

1,6

0,78

70

1,5

0,77

66

1,7

0,76

86

1,7

72,2

63,1

13,6

5,1

3,0

0,07

75,2

63,2

15,6

6,2

3,1

0,09

69,0

59,0

14,6

4,9

2,4

0,09

61,3

53,4

12,1

4,1

2,1

0,07

0,76

54

1,6

0,79

70

1,8

0,79

71

1,3

0,77

62

1,8

71,9

62,4

13,8

5,2

2,4

0,05

73,0

63,4

14,0

5,2

2,5

0,06

59,0

51,3

11,9

4,0

1,9

0,06

51,1

44,9

9,9

3,5

1,7

0,06

17

75,2

63,6

75,2

62,9

69,0

55,9

309839/1134

COPY

BAD ORIGINAL

- (1) Gewichtsverhältnis 10/45/45 von 10-gew.%igen
Zn(NO₃)₂/RECl₃/NH₄Cl-Lösungen
- (2) Gewichtsverhältnis 25/25/50 von 10-gew.%igen
Zn(NO₃)₂/RECl₃/NH₄Cl-Lösungen

Außer dem Katalysator gemäß Beispiel 3 in Tabelle I sind Katalysatoren, welche gewünschte Mengen an Zink und seltenen Erden enthalten, die der Beispiele 15, 16, 17, 18 und 19. Die schädliche Wirkung eines zu hohen Zinkgehaltes auf die Selektivität während des Krackvorganges ist durch die Beispiele 6, 7, 9, 12 und 13 wiedergegeben. Der nachteilige Einfluß auf die durch unzureichenden Gehalt an seltenen Erden verursachte Dampfstabilität ist durch die Beispiele 1, 2, 8, 11 und 20 wiedergegeben. Die Beispiele 4, 10 und 14 erläutern die schlechte thermische Stabilität, die sich aus einem zu hohen Gehalt an seltenen Erden ergibt.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne darauf begrenzt zu sein.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kristalliner Aluminosilicatzeolith g e k e n n -
z e i c h n e t d u r c h einen Gehalt an 6 bis 13
Gew.%, berechnet als seltene Erdmetalloxide, an ausgetausch-
ten seltenen Erden und 0,05 bis 2,5 Gew.%, berechnet als
das Metall, an ausgetauschtem Zink.
2. Zeolith nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß er 0,1 bis 2 Gew.% ausgetauschtes
Zink enthält.
3. Zeolith nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der Zeolith ein X, Y, ZSM-3,
ZSM-4 oder β -Zeolith ist.
4. Zeolith nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß er mit einem porösen anor-
ganischen Oxidmatrixmaterial vereinigt ist.
5. Zeolith nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß er mit Ton vereinigt ist, wobei der
Zeolith 1 bis 90 Gew.% der Masse darstellt.
6. Zeolith nach Anspruch 1 bis 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß er Wasserstoffionen oder
deren Vorläufer enthält.
7. Kristallines Aluminosilicat, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß es im wesentlichen wie vor-
stehend beschrieben, ausgetauschte seltene Erden und Zink
enthält.

2312999

8. Verfahren zur Herstellung eines Zeoliths nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallines Aluminosilicat entweder gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in beliebiger Reihenfolge mit einer Zinkkationen enthaltenden Lösungen unter solchen Bedingungen in Berührung gebracht wird, daß darin 0,05 bis 2,5 Gew.% Zink, ausgedrückt als Metall, ausgetauscht werden und mit einer seltene Erdmetallkationen enthaltenden Lösung unter solchen Bedingungen in Berührung gebracht wird, daß darin 6 bis 13 Gew.% seltene Erden, berechnet als seltene Erdmetalloxide, ausgetauscht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das kristalline Aluminosilicat in einer porösen anorganischen Oxidmatrix enthalten ist.

10. Zink-Seltene-Erdmetall-Zeolithe hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 8 oder 9.

11. Verfahren zur Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff unter Kohlenwasserstoffumwandlungsbedingungen mit einem kristallinen Aluminosilicatzeolith gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 kontaktiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung in einer Krackung besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung in einer Hydrokrackung besteht, wobei der Zeolith mit einer Hydrierkomponente verbunden ist.

309839/1134

2312999

14. Verfahren zur Umwandlung einer Kohlenwasserstoffbeschickung, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristalliner Zink-Seltenes-Erdmetall-Aluminosilicatzeolith als Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 verwendet wird.

309839/1134

